

DS

⑭ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 2940220 C2

⑮ Int. Cl. 4:  
A61K 7/09

⑲ Aktenzeichen: P 29 40 220.8-43  
⑳ Anmeldetag: 4. 10. 78  
㉑ Offenlegungstag: 17. 4. 80  
㉒ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 24. 8. 89

DE 2940220 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉓ Urionspriorität: ⑳ ㉑ ㉒

09.10.78 JP P124289-78 01.12.78 JP P149279-78  
29.12.78 JP P163085-78

㉔ Patentinhaber:

Seiwa Kasei Co., Ltd., Higashi-Osaka, Osaka, JP

㉕ Vertreter:

Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C., Dipl.-Ing.,  
Pat.-Anwälte, 4000 Düsseldorf

㉖ Erfinder:

Yoshioka, Issai, Hirakata, Osaka, JP; Kamimura,  
Yoichi, Osaka, JP

㉗ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 23 45 621  
US 39 57 085  
US 39 42 848  
US 35 78 481

GODDARD, David R., MICHAELIS, Leonor: A Study  
of Keratin, in: J. Biol. Chem. 108, S.605-614, 1934;  
ZAHN, Helmut: Einige Entwicklungstendenzen der  
heutigen Wollforschung, in: Textil-Rundschau 12,  
S.614, 1957;

㉘ Verwendung eines wasserlöslichen Keratinhydrolysats als Haarfixiermittel für die Kaltwellung

DE 2940220 C2

FIG. 1

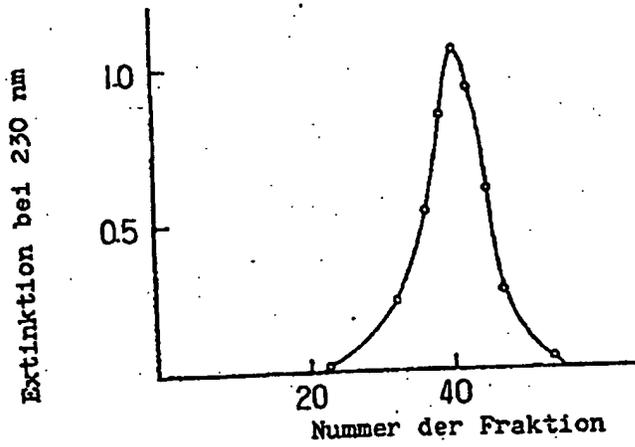
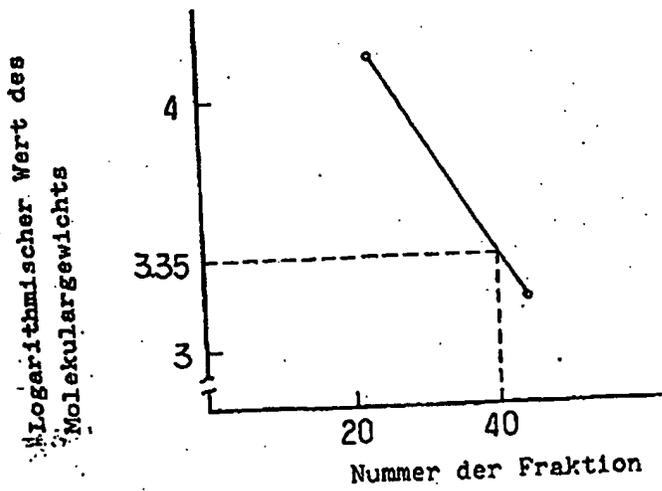


FIG. 2



## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines wasserlöslichen Keratinhydrolysats, das mindestens zwei Mercapto-  
 5 captogruppen im Molekül und ein durchschnittliches Molekulargewicht von 2000 bis 20 000 aufweist und in bestimmter Weise hergestellt worden ist, als Haarfixiermittel für die Kaltwellung.

Das Kaltwellen wird im allgemeinen durchgeführt unter Verwendung einer Wellungslotion, die ein Reduk-  
 10 tionsmittel, wie Thioglycolsäure oder Cystein, enthält und mit einer alkalischen Substanz auf einen pH-Wert von etwa 9 bis 10 eingestellt worden ist, in einer ersten Stufe sowie unter Verwendung einer Neutralisationslotion, die ein Oxidationsmittel, wie Natriumbromat oder Wasserstoffperoxid, enthält, in einer zweiten Stufe. Die Wellungslotion wird in der Weise auf das Haar aufgebracht, daß sie in das Haar eindringt, dann wird das Haar in der gewünschten Weise auf Stäbe aufgewickelt und daran fixiert, um dem Haar die gewünschte Kräuselung zu verleihen, die als Folge der Aufspaltung von Disulfidbrückenbindungen durch das Reduktionsmittel eintritt. Anschließend wird die Neutralisationslotion aufgebracht, um durch das darin enthaltene Oxidationsmittel neue Disulfidbrückenbindungen in einem solchen Zustand zu erzeugen, daß das Haar fixiert und dauerhaft gewellt wird.

Bei dieser Kaltwellung muß in der ersten Stufe eine alkalische Lösung verwendet werden, um das Haar zum Aufquellen zu bringen. Dies hat jedoch den Nachteil, daß durch die in der alkalischen Lösung enthaltene alkalische Substanz sowohl das Haar als auch die Kopfhaut gereizt sowie gegebenenfalls geschädigt werden. Auch bei Anwendung der Oxidation in der zweiten Stufe tritt eine unerwünschte Nebenreaktion auf durch die teilweise Bildung von Keratin-S-S-CH<sub>2</sub>COOH-Brückenbindungen, die ebenfalls zur Folge hat, daß das Haar dadurch geschädigt wird, obgleich zwischen den Keratinmolekülen wieder Disulfidbrückenbindungen entstehen, diese Bildung aber unzureichend ist.

Aus der DE-OS 23 45 621 und der US-PS 39 57 063 sind Zubereitungen zum Dauerwellen von Haar bekannt, die Keratin zusammen mit einem Reduktionsmittel bzw. reduziertem Keratin in einem alkalischen Medium  
 25 enthalten. Bei Verwendung dieser alkalischen Lösungen zum Dauerwellen von Haar treten jedoch die weiter oben geschilderten unerwünschten Nebenwirkungen auf das damit behandelte Haar und die damit in Berührung kommende Kopfhaut auf.

Aus "Textil-Rundschau", 12, 614 (1957), "J. Biol. Chem.", 106, 605-614 (1934) und der US-PS 35 78 461 ist es bereits bekannt, daß Keratin zu Proteinabbauprodukten mit einem niedrigeren Molekulargewicht abgebaut werden kann durch Reduzieren von Keratin und anschließendes enzymatisches Hydrolysieren des reduzierten Keratins. Die dabei erhaltenen proteinhaltigen Materialien, die reich an wertvollen Aminosäuren sind, werden nach den darin gemachten Angaben in erster Linie als Tierfuttermittel eingesetzt.

Aus der US-PS 38 42 848 ist ein als Haarbehandlungsmittel brauchbares Keratinhydrolysat bekannt, das durch Hydrolyse von Keratin in Gegenwart von Phosphorsäure ohne vorherige Reduktion des Keratins hergestellt worden ist. Zur Behandlung von Haar muß das darin beschriebene Keratinhydrolysat zusammen mit einem  
 35 Reduktionsmittel, wie Thioglycolsäure, verwendet werden, wodurch die Disulfidbrückenbindungen sowohl des Hydrolysats als auch des damit zu behandelnden Haares aufgespalten werden. Danach wird das Haar mit einer wäßrigen Lösung eines Oxidationsmittels in Kontakt gebracht, wodurch die Mercapto-  
 40 gruppen des Hydrolysats, die sich unter der Einwirkung des Reduktionsmittels gebildet haben, an die Mercapto-  
 40 gruppen des Haares, die ebenfalls unter der Einwirkung des Reduktionsmittels gebildet worden sind, gebunden werden, das heißt, das Keratinhydrolysat wird chemisch an das Haar gebunden. Auch in diesem Falle treten durch die Verwendung eines Reduktionsmittels die weiter oben genannten Schäden an Haar und Kopfhaut auf.

Angesichts der Nachteile der konventionellen Kaltwellungsverfahren bestand die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe darin, ein Haarfixiermittel für die Kaltwellung zu finden, das einen ausgezeichneten Wellungseffekt ergibt, ohne daß irgendeine Schädigung von Kopfhaut und Haar auftritt.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst werden kann, daß als Haarfixier-  
 45 mittel für die Kaltwellung ein wasserlösliches Keratinhydrolysat verwendet wird, das mindestens zwei Mercap-  
 45 togruppen im Molekül und ein durchschnittliches Molekulargewicht von 2000 bis 20 000 aufweist und auf die nachstehend beschriebene Weise hergestellt worden ist.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines wasserlöslichen Keratinhydrolysats, das mindestens zwei  
 50 Mercaptogruppen im Molekül und ein durchschnittliches Molekulargewicht von 2000 bis 20 000 aufweist und das hergestellt worden ist durch Reduzieren von Keratin in einer wäßrigen Lösung eines Reduktionsmittels aus der Gruppe der Mercaptane und Sulfide unter alkalischen Bedingungen, Entfernen des Reduktionsmittels aus dem erhaltenen Reaktionsprodukt und Durchführen einer enzymatischen Hydrolyse in einem wäßrigen Medium  
 55 in Gegenwart eines Enzyms aus der Gruppe Pepsin, Bromelin, Thermolysin, Trypsin und Chymotrypsin als Haarfixiermittel für die Kaltwellung, wobei das Haar gewellt wird, ohne einen Einfluß auf die Disulfidbrücken-  
 55 bindungen des Haares auszuüben und wobei als Wellungslösung eine 0,5 bis 6,0 gew.-%ige wäßrige Lösung des Keratinhydrolysats, vorzugsweise eine 0,5 bis 4 gew.-%ige Lösung des Keratinhydrolysats in einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser und 5 bis 10 Gew.-% Alkohol, dient, in die eine wasserlösliche Metallverbindung als  
 60 Katalysator, ein oberflächenaktives Mittel oder eine flüchtige alkalische Substanz eingearbeitet werden kann, und die Wellung des Haars durchgeführt wird, indem man die so hergestellte Kaltwellungslösung auf das Haar  
 60 aufbringt, das Haar auf Stäbe aufwickelt und mittels eines Trockners trocknet oder nach gegebenenfalls vorherigem Trocknen des Haares durch das Aufbringen einer Neutralisationslösung, die ein Oxidationsmittel enthält, auf das Haar die Oxidation des Keratinhydrolysats beschleunigt.

Allgemein kann gesagt werden, daß das erfindungsgemäß verwendete enzymatische Hydrolyseprodukt von  
 65 reduziertem Keratin dadurch charakterisiert ist, daß es wasserlöslich ist, im Molekül mindestens zwei Mercap-  
 65 togruppen aufweist und ein durchschnittliches Molekulargewicht von 2000 bis 20 000 hat und hergestellt worden ist durch Reduzieren von Keratin in einer wäßrigen Lösung eines Reduktionsmittels unter alkalischen Bedingun-

gen (wodurch die Disulfidbindungen des Keratins aufgespalten werden unter Bildung von Mercaptogruppen) und anschließendes Durchführen einer enzymatischen Hydrolyse mit dem dabei erhaltenen reduzierten Produkt (wodurch die Peptidbindungen aufgespalten werden unter Bildung von Produkten mit einem niedrigeren Molekulargewicht).

Das erfindungsgemäß verwendete wasserlösliche Keratinhydrolysat weist bemerkenswerte Eigenschaften auf und ist besonders gut geeignet für die Fixierung von Haar bei der Kaltwellung, da es filmbildende Eigenschaften besitzt und durch die Oxidation der Mercaptogruppen wasserunlöslich wird. Die Mercaptogruppen ( $-SH$ ) bilden durch Oxidation Disulfidbindungen ( $-S-S-$ ) zwischen benachbarten Molekülen des Keratinhydrolyseprodukts, wodurch diese Moleküle vernetzt werden, so daß eine in Wasser unlösliche hochpolymere Verbindung entsteht. Das erfindungsgemäß verwendete wasserlösliche Keratinhydrolyseprodukt, das durch enzymatische Hydrolyse von reduziertem Keratin hergestellt worden ist, bildet auf eingerolltem Haar einen wasserunlöslichen Film, so daß das Haar eingerollt bleibt, wenn das Keratinhydrolyseprodukt in Form einer verdünnten wäßrigen Lösung auf das Haar aufgebracht wird. Da das erfindungsgemäß verwendete Keratinhydrolysat Aminogruppen und Carboxylgruppen in seinem Molekül aufweist, entsteht eine ionische Bindung zwischen den Carboxyl- und Aminogruppen des erfindungsgemäß verwendeten Hydrolysats und den Amino- und Carboxylgruppen des damit behandelten Haars, so daß das Hydrolysat an dem Haar fest haftet. Selbst wenn das Haar nach dem Behandeln mit Wasser gewaschen wird, wird das erfindungsgemäß verwendete Keratinhydrolysat nicht leicht herausgewaschen. Es kann daher beispielsweise in Form von kosmetischen Präparaten für die Behandlung von Haar verwendet werden, um das Haar zu wellen und im gewellten Zustand zu fixieren, ohne daß das Haar oder die Kopfhaut geschädigt werden. Da das erfindungsgemäß verwendete Keratinhydrolysat auf dem eingerollten Haar vernetzt und einen wasserunlöslichen Film bildet, kann es als Haarfixiermittel für die Kaltwellung verwendet werden, ohne daß konventionelle Haarfixiermittel bzw. Haarfestiger aus einer Kombination aus einem Reduktionsmittel für die erste Wellungslotion und einem Oxidationsmittel für die zweite Neutralisationslotion verwendet werden müssen. Da das Haar bei Verwendung des erfindungsgemäßen Keratinhydrolysats gewellt wird, ohne daß die Disulfidbindungen des Haars beeinflusst werden, erleidet das Haar keine Beschädigung und der erzielte Wellungseffekt kann über einen langen Zeitraum hinweg aufrechterhalten werden.

Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen näher erläutert. Es zeigt

Fig. 1 ein Diagramm, daß die Beziehung zwischen den Eluatfraktionen bei der Gelfiltration einer wäßrigen Lösung des Keratinhydrolysats und den Extinktionen der Fraktionen bei 230 nm zeigt;

Fig. 2 ein Diagramm, das die Beziehung zwischen den Eluatfraktionen bei der Gelfiltration von Standardmaterialien und den logarithmischen Werten der Molekulargewichte der Standardmaterialien zeigt;

Fig. 3 ein Diagramm, das die Beziehung zwischen Albuminkonzentrationen und Extinktionen bei 550 nm zeigt; und

Fig. 4 ein Diagramm, das die Beziehung zwischen Cysteinkonzentrationen und Extinktionen bei 412 nm zeigt.

Das erfindungsgemäß verwendete Keratinhydrolysat wird hergestellt, indem man Keratin mit einem Reduktionsmittel, beispielsweise einem Mercaptan oder Sulfid, unter alkalischen Bedingungen reduziert, wodurch Keratin-Disulfid-Brückenbindungen aufgespalten werden unter Bildung von Mercaptogruppen. Danach wird das erhaltene Reduktionsprodukt einer enzymatischen Hydrolyse unterworfen, wodurch die Peptid-Brückenbindungen aufgespalten werden unter Herabsetzung des Molekulargewichtes. Der Grad der Hydrolyse wird in geeigneter Weise gesteuert, so daß das dabei erhaltene Hydrolysat in Wasser löslich ist und auch mindestens zwei Mercaptogruppen in einem Molekül enthält.

Das dabei erhaltene Hydrolysat, d. h. das erfindungsgemäß verwendete wasserlösliche Keratinhydrolysat mit mindestens zwei Mercaptogruppen in einem Molekül und einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2000 bis 20 000, weist bemerkenswerte Eigenschaften auf und eignet sich insbesondere für die kosmetische Anwendung auf das Haar. Das heißt, das erfindungsgemäß verwendete Keratinhydrolysat hat filmbildende Eigenschaften und wird darüber hinaus in Wasser unlöslich durch Oxidation der Mercaptogruppen in dem Hydrolysat durch den Sauerstoff der Luft unter Bildung von Disulfid-Brückenbindungen zwischen benachbarten Molekülen des Hydrolysats. Durch die Bildung von Disulfid-Brückenbindungen werden die benachbarten Moleküle nacheinander vernetzt unter Bildung eines in Wasser unlöslichen hohen Polymeren. Die Oxidation kann durch Verwendung einer wasserlöslichen Metallverbindung, wie Eisengluconat, als Katalysator oder durch Verwendung einer Peroxidverbindung, wie Wasserstoffperoxid, als Oxidationsmittel, beschleunigt werden.

Wenn das erfindungsgemäß verwendete Keratinhydrolysat in Form einer verdünnten wäßrigen Lösung auf das Haar aufgetragen oder aufgesprüht wird und wenn es nach dem Aufwickeln des Haars auf Stäbe getrocknet oder mit einem Oxidationsmittel oxidiert wird, wird die Mercaptogruppe eines Keratinhydrolysatmoleküls oxidiert, so daß sie vernetzt und mit der Mercaptogruppe eines anderen Keratinmoleküls eine Disulfid-Brückenbindung ausbildet, wodurch ein in Wasser unlöslicher Film eines hohen Polymeren auf dem Haar in dem Zustand, in dem das Haar gekräuselt (eingerollt) ist, entsteht.

Da das erfindungsgemäß verwendete Keratinhydrolysat Aminogruppen und Carboxylgruppen in seinem Molekül aufweist und diese mit Carboxylgruppen bzw. Aminogruppen des Haars ionische Bindungen bilden können, wird darüber hinaus das Keratinhydrolysat an dem Haar stark fixiert. Selbst wenn das Haar mit Wasser gewaschen wird, wird deshalb das Keratinhydrolysat nicht leicht daraus entfernt, zumal gleichzeitig eine Überführung in ein in Wasser unlösliches hohes Polymeres auftritt.

Da das erfindungsgemäß verwendete wasserlösliche Keratinhydrolysat auf dem eingerollten (gekräuselten) Haar vernetzt und einen in Wasser unlöslichen Film bildet, ist es möglich, es als Haarfixiermittel für die Kaltwellung anstelle der konventionellen Haarfixiermittel für die Kaltwellung zu verwenden, die aus einer Kombination aus einem Reduktionsmittel für die erste Wellungslotion und einem Oxidationsmittel für die zweite Neutralisationslotion bestehen. Da es möglich ist, das Haar zu wellen, ohne einen Einfluß auf die Disulfidbrück-

kenbindungen des Haares auszuüben, wird darüber hinaus das Haar nicht geschädigt und auch der Wellungseffekt kann über einen langen Zeitraum aufrechterhalten werden.

Auch hat das erfindungsgemäß verwendete Keratinhydrolysat den Vorteil, daß es, wenn es auf das Haar aufgebracht wird, kein Gefühl des physischen Unbehagens verleiht, weil es strukturell dem Haar ähnelt und das Haar nicht steif macht, weil Peptidbrückenbindungen vorliegen und das Haar luftdurchlässig bleibt. Außerdem wird es nicht mit statischer Elektrizität aufgeladen und daher auch nicht staubig.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung des erfindungsgemäß verwendeten Keratinhydrolysats können beliebige Keratine, die Wolle, Federn, Haar, Horn und Hufen aufbauen, verwendet werden. Wolle ist besonders bevorzugt, da sie leicht zugänglich ist.

Beispiele für Mercaptane, die erfindungsgemäß als Reduktionsmittel verwendet werden, sind Thioglykolsäure, Cystein, Mercaptoäthanol, Thio glycerin und Thio salicylsäure. Beispiele für Sulfide, die erfindungsgemäß als Reduktionsmittel verwendet werden, sind Natriumsulfid, Kaliumsulfid, Calciumsulfid, Trithanolaminsulfid, Diäthanolaminsulfid und Monoäthanolaminsulfid.

Erfindungsgemäß werden Proteasen, die unter sauren Bedingungen aktiviert werden können, wie Pepsin, und Proteasen, die unter neutralen Bedingungen aktiviert werden können, wie Bromelin, Thermolysin, Trypsin oder Chymotrypsin, als Enzym für die Hydrolyse des Keratin-Reduktionsproduktes verwendet.

Das erfindungsgemäß verwendete wasserlösliche Keratinhydrolysat wird in der Regel wie folgt hergestellt: einer wäßrigen Lösung eines Reduktionsmittels, das auf alkalische Bedingungen eingestellt wird, wird Keratin zugesetzt und die Reduktion wird bei einer Temperatur von 0 bis 40°C etwa 12 Stunden bis etwa eine Woche lang unter Rühren, vorzugsweise nach dem Hindurchleiten eines Inertgasstromes, wie z. B. eines Stickstoffstromes, durch ein Reaktionsgefäß, um die Luft in dem Gefäß zu ersetzen, durchgeführt, um so Keratin-Disulfid-Brückenbindungen aufzuspalten und Mercaptogruppen zu bilden. Bei Verwendung eines alkalischen Reduktionsmittels, wie z. B. Sulfiden, ist es nicht erforderlich, ein alkalisches Material dem Reaktionssystem zuzusetzen, um es basisch zu halten. Bei Verwendung eines sauren oder neutralen Reduktionsmittels, wie Thioglykolsäure oder Mercaptoäthanol, wird das Reaktionssystem zweckmäßig durch Zugabe eines alkalischen Materials, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, basisch gehalten. Im allgemeinen wird das Reaktionssystem auf pH 8 bis 14 eingestellt. Auch kann der wäßrigen Lösung Harnstoff zugesetzt werden, da er das Keratin zum Aufquellen bringt und die Reduktionsreaktion unterstützt. Mit fortschreitender Reaktion löst sich das Keratin, wie z. B. Wolle, und der pH-Wert des Reaktionssystems sinkt. Um das Sinken des pH-Wertes zu verhindern, kann dem Reaktionssystem ein Puffer, wie z. B. Tris(hydroxymethyl)aminomethan, Ammoniak oder Natriumbicarbonat, zugesetzt werden.

Nach Beendigung der Reduktionsreaktion wird die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck filtriert, um nicht-umgesetzte Materialien daraus zu entfernen, und das Filtrat wird einer Ultrafiltration unterworfen, wodurch das Filtrat auf etwa  $1/2$  bis etwa  $1/4$  seines ursprünglichen Volumens eingengt wird. Die dabei erhaltene konzentrierte Flüssigkeit wird dann einer Dialyse unterworfen, durch welche unter Entfernung des restlichen Reduktionsmittels die Flüssigkeit auf einen für die enzymatische Hydrolyse in der nächsten Stufe geeigneten pH-Wert eingestellt wird.

Nach der Dialyse wird ein Enzym der Flüssigkeit zugesetzt und die Hydrolyse wird, vorzugsweise bei einer Temperatur von 30 bis 45°C, in der Regel 3 bis 24 Stunden lang durchgeführt. Bei Verwendung eines Enzyms, das unter sauren Bedingungen aktiviert werden kann, wie Pepsin, wird die Flüssigkeit vorzugsweise auf pH 1 bis 5 eingestellt, und bei Verwendung eines Enzyms, das unter neutralen Bedingungen aktiviert werden kann, wie Bromelin, wird die Flüssigkeit vorzugsweise auf pH 5 bis 8 eingestellt.

Das Molekulargewicht des erhaltenen Hydrolyseproduktes variiert in Abhängigkeit von der Menge des verwendeten Enzyms, der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur. Die optimalen Bedingungen für die enzymatische Hydrolyse, beispielsweise die Menge des Enzyms, die Reaktionszeit und die Reaktionstemperatur, können bestimmt werden durch Ermittlung der Verteilung des Molekulargewichtes des erhaltenen Hydrolyseproduktes mittels einer Gelfiltrationsmethode. Erfindungsgemäß wird die Hydrolyse so gesteuert, daß man ein Hydrolysat mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2000 bis 20 000 erhält. Das Keratinhydrolysat mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von nicht weniger als 2000 weist mindestens zwei Mercaptogruppen in einem Molekül auf, da Keratin im allgemeinen Cystine in einem Mengenanteil von etwa 1 Cystin auf 10 Aminosäuren enthält und das durchschnittliche Molekulargewicht einer Aminosäure in Keratin etwa 100 beträgt. Wenn das durchschnittliche Molekulargewicht des Keratinhydrolysats mehr als 20 000 beträgt, ist das Hydrolysat in Wasser unlöslich und schwierig zu handhaben.

Das in Form einer wäßrigen Lösung erhaltene Keratinhydrolysat kann zweckmäßig, je nach Bedarf, eingengt werden, indem man es einer Ultrafiltration und Einengung unter vermindertem Druck unterwirft. Das Keratinhydrolysat wird in der Regel in Form einer wäßrigen Lösung oder einer konzentrierten wäßrigen Lösung verwendet oder gelagert.

Das erfindungsgemäß verwendete Keratinhydrolysat eignet sich insbesondere als oder in Haarfixiermitteln und es kann zu verschiedenen kosmetischen Zubereitungen zum Fixieren von Haar verarbeitet werden.

Bei der Verarbeitung des erfindungsgemäß verwendeten Keratinhydrolysats zu einer Dauerwellungslösung, wird eine etwa 0,5 bis etwa 6,0 gew.-%ige wäßrige Lösung des Keratinhydrolysats hergestellt. Diese wäßrige Lösung kann als Kaltwellungslösung anstelle einer konventionellen Kaltwellungslösung verwendet werden, die aus einer Wellungslösung für die erste Stufe und einer Neutralisationslösung für die zweite Stufe besteht. In die wäßrige Lösung des Hydrolysats können zweckmäßig eine wasserlösliche Metallverbindung, wie Eisengluconat, als Katalysator, ein oberflächenaktives Mittel zur Verbesserung der Benetzung des Haars oder eine flüchtige alkalische Substanz, wie Ammoniak, eingearbeitet werden. Die Wellung des Haars wird durchgeführt, indem man die so hergestellte Kaltwellungslösung auf das Haar aufbringt, das Haar auf Stäbe aufwickelt und das Haar mittels eines Trockners trocknet, um die Feuchtigkeit zu verdampfen. Nach dem Trocknen des Haares

wird durch das Aufbringen einer Lösung, die ein Oxydationsmittel, wie z. B. Natriumbromat oder Wasserstoffperoxid, enthält, auf das Haar die Oxydation des Keratinhydrolysats beschleunigt und es entsteht selbst bei einer niedrigen Temperatur ein Film aus einem hohen Polymeren.

Bei Verwendung des erfindungsgemäß verwendeten Keratinhydrolysats in einer Fixierlotion wird die Zubereitung hergestellt durch Zugabe des Keratinhydrolysats in Konzentrationen von etwa 0,5 bis etwa 4 Gew.-% zu einem Lösungsmittelgemisch aus gereinigtem Wasser und 5 bis 10 Gew.-% eines Alkohols, wie Äthylalkohol oder Isopropylalkohol. In die Zubereitung können zweckmäßig üblicherweise in einer Festigerlotion verwendete Zusätze, wie z. B. ein Weichmacher, wie flüssiges Paraffin, oder ein wasserlösliches Lanolinderivat, ein Enthärtungsmittel, wie Glycerin oder Propylenglykol, ein Chelatbildner, ein Antiseptikum, ein Parfüm oder ein oberflächenaktives Mittel, eingearbeitet werden.

Das erfindungsgemäß verwendete Keratinhydrolysat kann in einer konventionellen Kaltwellungslotion für die erste Stufe verwendet werden. Die Einarbeitung des Hydrolysats in die Lotion hat den Vorteil, daß die Alkalinität der Lotion herabgesetzt werden kann und daß als Folge davon die Schädigung des Haars und der Kopfhaut vermindert werden kann. Obgleich der Wellungseffekt, der durch ein Reduktionsmittel, wie z. B. Thioglykolsäure oder Cystein, erzeugt wird, bei einer Senkung des pH-Wertes abnimmt, an dies durch das erfindungsgemäß verwendete Keratinhydrolysat ausgeglichen werden und deshalb kann insgesamt ein Wellungseffekt des gleichen Grades wie bei der konventionellen ersten Wellungslotion, die auf pH 9 bis 10 eingestellt ist, erzielt werden und auch die Schädigung des Haars und der Kopfhaut kann herabgesetzt werden entsprechend der Herabsetzung der Menge eines alkalischen Materials.

Die beim Kaltwellen in der ersten Stufe verwendete Wellungslotion kann hergestellt werden durch Zugabe des erfindungsgemäß verwendeten Keratinhydrolysats in Konzentrationen von etwa 0,3 bis etwa 6,0 Gew.-% zu einem gereinigten Wasser, das etwa 2 bis etwa 7,5 Gew.-% eines üblichen Reduktionsmittels, wie Thioglykolsäure, ihrer Salze, wie Ammoniumthioglykolat, Monoäthanolaminthioglykolat und Monoisopropanolaminthioglykolat, oder Cystein enthält, und anschließende Einstellung beispielsweise mit wäbrigem Ammoniak oder Äthanolamin auf pH 6 bis 9. Der Wellungslotion können zweckmäßig übliche andere Komponenten, wie z. B. ein Penetrationsmittel, ein Chelatbildner, ein Haartonikum, ein Haarfarbstoff, ein Parfüm und ein Haarschutzmittel, zugesetzt werden.

Außer für die oben genannten Verwendungszwecke kann das erfindungsgemäß verwendete Keratinhydrolysat auch noch als Grundbestandteil bei der Herstellung von anderen kosmetischen Zubereitungen (kosmetischen Mitteln) verwendet werden, die für das Aufbringen auf Haar bestimmt sind, wie z. B. Haarkonditioniermittel, Haarfärbemittel und Haarentlockungsmittel.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert. Die darin angegebenen Prozentsätze beziehen sich, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht.

#### Beispiel 1

In einen 1-l-Becher wurden 480 g Harnstoff gegeben und dann wurde destilliertes Wasser zugegeben, bis das Gesamtvolumen etwa 900 ml betrug. Nachdem der Harnstoff sich unter Rühren in Wasser praktisch aufgelöst hatte, wurden 20 ml Mercaptoäthanol und 1 g Äthylendiamintetraessigsäure (nachfolgend abgekürzt als "ED-TA") zu der Lösung in dem Becher zugegeben. Die Lösung wurde dann mit einer wäbrigen Natriumhydroxydlösung auf pH 8 eingestellt und mit destilliertem Wasser auf ein Gesamtvolumen von 1 l verdünnt.

Zu der Lösung wurden 20 g entfettete Wolle zugegeben und nach dem Rühren der Lösung und nach der Entfernung von gebildetem Schaum wurde der Becher zugedeckt und dann 3 Tage lang unter gelegentlichem Rühren bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die dabei erhaltene Reaktionsmischung wurde unter vermindertem Druck filtriert, um die nicht-umgesetzte Wolle zu entfernen.

Das dabei erhaltene Filtrat (etwa 820 ml) wurde unter Verwendung eines handelsüblichen Ultrafilters einer Ultrafiltration unterworfen (Fraktionier-Molekulargewicht 10 000). Durch die Ultrafiltration wurde die Konzentration des Reaktionsproduktes erhöht, während das Harnstoff und das Reduktionsmittel enthaltende Lösungsmittel abfiltriert wurden. Das Filtrat wurde auf 400 ml eingeeengt. Die eingeeengte Flüssigkeit wurde in ein Cellophan-Dialyserohr eingefüllt und 8 Stunden lang gegen 5 l 1 n Ameisensäure dialysiert und dann wurde die 8-stündige Dialyse gegen 5 l 0,1 n Ameisensäure noch weitere 2mal wiederholt.

Die der Dialyse unterworfenen eingeeengte Flüssigkeit wurde in einen 500 ml-Becher gegeben und es wurde eine Lösung von 40 mg Pepsin, gelöst in 4 ml 0,1 n Essigsäure, zugegeben. Die Hydrolyse des Keratins wurde dann 8 Stunden lang bei 37°C unter gründlichem Rühren mit einem Magnetrührer auf einem heißen Wasserbad durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Pepsin inaktiviert durch Einstellung der Reaktionsmischung mit einer 20%igen wäbrigen Natriumhydroxydlösung auf pH 7 unter Verwendung eines pH-Wertmessers, während der Becher mit Eis gekühlt wurde.

Die Reaktionsmischung wurde dann unter vermindertem Druck filtriert und das Filtrat wurde durch Zugabe von 2 ml Essigsäure erneut angesäuert. Die erhaltene Lösung wurde einer Ultrafiltration unterworfen unter Verwendung eines handelsüblichen Ultrafilters (Fraktionierungsmolekulargewicht 1000), um sie zu entsalzen und auf 150 ml einzuengen. Die dabei erhaltene eingeeengte Flüssigkeit wurde in einen 200 ml-Rundkolben mit einem geschliffenen Stopfen eingeführt und unter Verwendung eines Rotationsverdampfers unter vermindertem Druck eingeeengt, wobei man eine 20%ige wäbrige Keratinhydrolysatlösung erhielt.

Ein Teil der dabei erhaltenen wäbrigen Keratinhydrolysatlösung wurde entnommen und mit 0,1 n Essigsäure verdünnt unter Bildung einer 0,5%igen wäbrigen Keratinhydrolysatlösung. 3 ml der 0,5%igen wäbrigen Keratinhydrolysatlösung wurden einer Gelfiltration unterworfen unter Verwendung eines handelsüblichen Ionenaustauschers (Sephadex G-50) (Säulenvolumen: 260 cm<sup>3</sup>, Säulenlänge: 50 cm, eine Fraktion: 3,8 ml). Die Peptidkonzentration in jeder der bei der Gelfiltration erhaltenen Eluatfraktionen wurde bestimmt durch Messung der

Extinktion bei einer Wellenlänge von 230 nm unter Verwendung eines Ultraviolett-Spektrophotometers. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Fig. 1 der beiliegenden Zeichnungen dargestellt.

Es ist bekannt, daß bei einem Gelfiltrationsverfahren eine geradlinige Beziehung zwischen dem logarithmischen Wert des Molekulargewichtes eines Materials und dem Elutionsvolumen des Materials besteht. Obgleich das Fraktionierungsmolekulargewicht von Sephadex G-50 1500 bis 30 000 betrug, wurde die Gelfiltration unter den gleichen Bedingungen wie oben in bezug auf Natriumchlorid und Trypsin (Molekulargewicht 15 000) durchgeführt. Die Natriumchloridfraktion erschien in der Fraktion 44 und die Trypsinfraktion erschien in der Fraktion 23. Aus diesen Ergebnissen erhielt man ein Diagramm, das in der Fig. 2 der beiliegenden Zeichnungen dargestellt ist.

In der Fig. 1 war die Fraktion, welche die höchste Peptidkonzentration aufwies, die Fraktion 40. Andererseits betrug der logarithmische Wert des Molekulargewichtes, der der Fraktion 40 entsprach, in der Fig. 23, 35 und daraus wurde ermittelt, daß das Molekulargewicht des in der Fraktion enthaltenen Peptids, die in der Fraktion 40 erschien, etwa 2200 betrug.

Die Cysteinreste in dem erhaltenen Keratinhydrolysat wurden dann wie folgt bestimmt:

Ein Teil der erhaltenen 20%igen wäßrigen Keratinhydrolysatlösung wurde entnommen und mit 0,1 n Essigsäure verdünnt zur Herstellung einer 1%igen wäßrigen Keratinhydrolysatlösung. Die wäßrige Lösung wurde auf die gleiche Weise wie oben einer Gelfiltration unterworfen und die in der Nähe der Fraktion 40 erscheinenden Fraktionen enthielten Peptid mit einem Molekulargewicht von etwa 2200, d. h. die in den Fraktionen 38 bis 42 erscheinenden Fraktionen wurden gesammelt. Die Peptidkonzentration der gesammelten Fraktionen wurde bestimmt nach dem nachfolgend beschriebenen Biuretverfahren:

Zu 1 ml der Probe wurden 4 ml Biuret-Reagens zugegeben und nach 30 Minuten wurde die Extinktion bei einer Wellenlänge von 550 nm mittels eines Spektrophotometers für sichtbare Strahlung (Licht) gemessen. Mit vier Proben von wäßrigen Lösungen von kristallinem Albumin mit bekannten Konzentrationen (etwa 0,1- bis etwa 0,5%ige wäßrige Lösung) und destilliertem Wasser wurden die gleichen Verfahren wie oben wiederholt zur Aufstellung einer Eichkurve, wie sie in der Fig. 3 dargestellt ist. Die auf der Basis der Eichkurve erhaltene Peptidkonzentration betrug 3,2 mg/ml.

Andererseits wurde die Cysteinkonzentration der Probe auch nach dem folgenden Ellman-Verfahren bestimmt:

Eine Lösung von 10 mg 5,5'-Dithiois(2-nitrobenzoesäure), gelöst in 2,5 ml einer 0,05 M Phosphatpufferlösung (pH 7,0), und 0,2 M Natriumbicarbonat wurden hergestellt und zu 0,5 ml der Probe wurden 50 µl der Lösung von 5,5'-Dithiois(2-nitrobenzoesäure) und 2 ml 0,2 M Natriumbicarbonat zugegeben. Nach 10 Minuten wurde die Extinktion bei einer Wellenlänge von 412 nm mittels eines Ultraviolett-Spektrophotometers bestimmt. Mit wäßrigen Lösungen von Cysteinhydrochlorid mit bekannten Konzentrationen (0,1 mM bis 10 mM) wurden die gleichen Verfahren wie oben wiederholt zur Aufstellung einer Eichkurve, wie sie in Fig. 4 dargestellt ist. Die Anzahl der Mercaptogruppen in den Cysteinresten in der Probe wurde erhalten auf der Basis der Eichkurve und daraus wurde ermittelt, daß die Cysteinrestkonzentration der Probe 3,78 mM betrug.

Aus den beiden obigen Ergebnissen der Bestimmung der Peptidkonzentration und Cysteinkonzentration ergibt sich, daß das Peptid mit einem Molekulargewicht von etwa 2200 in dem erhaltenen Keratinhydrolysat Mercaptogruppen enthält, die 12,6 g Cystein auf 100 g des Peptids entsprechen und folglich enthielt das Peptid mit einem Molekulargewicht von etwa 2200 im Durchschnitt 2,3 Mercaptogruppen pro Peptidmolekül.

In einem Insolubilisierungstest wurde ein in Wasser unlösliches Polymeres teilweise hergestellt durch Hindurchleiten von Luft mit einer Geschwindigkeit von 5 cm<sup>3</sup>/Sekunde durch 5 g einer 2%igen wäßrigen Keratinhydrolysatlösung. Die Bestimmung des Mengenanteils des unlöslich gemachten Peptids nach dem Biuret-Verfahren ergab, daß 57% des Peptids in Wasser unlöslich gemacht worden waren und ausfielen.

Eine 2%ige wäßrige Keratinhydrolysatlösung wurde auf Haar aufgebracht und das Haar wurde auf Stäbe aufgewickelt und mittels eines Trockners getrocknet, um die Feuchtigkeit zu verdampfen. Danach wurden die Stäbe aus dem Haar entfernt. Das Haar wies eine ausreichende Wellung auf. Nach einer Woche wurde das Haar mit Wasser gewaschen, die Wellung blieb jedoch ohne Änderung bestehen.

Unter Verwendung einer 20%igen wäßrigen Keratinhydrolysatlösung wurde eine Festigerlotion mit der nachfolgend angegebenen Zusammensetzung hergestellt:

Komponenten	Menge (%)
Keratinhydrolysat (fest)	2
Äthylalkohol	10
EDTA (Chelatbildner)	0,1
antiseptisches Mittel	geeignete Menge
Parfüm	geeignete Menge
gereinigtes Wasser	Rest
	(insgesamt 100%)

Die Festigerlotion wurde auf das auf Wickler aufgerollte Haar aufgebracht und 5 Minuten lang mittels eines Trockners getrocknet. Das auf diese Weise fixierte Haar fühlte sich nicht klebrig an und es wurde durch Staub nicht verunreinigt und nach 3-maligem wiederholtem Waschen und Trocknen behielt das Haar seinen ursprünglichen Zustand bei.

Unter Verwendung einer 20%igen wäßrigen Keratinhydrolysatlösung wurde eine Wellungslotion für die Verwendung in der ersten Stufe der Kaltwellung hergestellt durch Mischen der nachfolgend angegebenen

## PS 29 40 220

Komponenten miteinander und Einstellung mit Monoäthanolamin auf pH 7,5:

Komponenten	Menge (%)	
Keratinhydrolysat (fest)	1,5	5
Cystein	4,5	
Kaliumsalz des Kondensationsproduktes der Kokosnußölfettsäure und eines von Collagen abgeleiteten Polypeptids	1	
EDTA	0,2	10
gereinigtes Wasser	92,8	
	(insgesamt 100%)	

Die Wellungslotion wurde auf das Haar aufgebracht und gründlich in das Haar eindringen gelassen. Nach dem Aufwickeln des Haars auf Stäbe wurde das Haar mit einer Kappe bedeckt und etwa 20 Minuten lang ruhen gelassen. Die Kappe wurde heruntergenommen und das auf die Stäbe aufgewickelte Haar wurde mit Wasser gut gewaschen. Dann wurde eine 6%ige wäßrige Natriumbromatlösung auf das Haar als Neutralisationst lotion aufgebracht und gründlich in das Haar eindringen gelassen und das Haar wurde etwa 15 Minuten lang ruhen gelassen, um das Natriumbromat auf das Haar einwirken zu lassen.

Das dabei erhaltene kaltgewellte Haar behielt seinen Zustand unter üblichen Bedingungen etwa 2 Monate lang bei und die erfindungsgemäß hergestellte Wellungslotion war ebenso wirksam wie eine konventionelle Wellungslotion, die auf pH 9,5 eingestellt worden war, trotz der Tatsache, daß die erfindungsgemäße Wellungslotion einen pH-Wert von 7,5 hatte.

### Beispiel 2

Zu 1 l 1 M Natriumthioglykolat, das mit Natriumhydroxid auf pH 10,5 eingestellt worden war, wurden 35 g Wolle zugegeben. Nach der Beseitigung des gebildeten Schaums wurde die Luft in dem Reaktionsgefäß durch Stickstoff ersetzt und die Mischung wurde 24 Stunden lang unter gelegentlichem Rühren bei Raumtemperatur stehen gelassen.

Die erhaltene Reaktionsmischung wurde unter vermindertem Druck filtriert zur Entfernung des nicht-umgesetzten Materials und das erhaltene Filtrat wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 einer Ultrafiltration unterworfen, um es auf  $\frac{1}{2}$  seines ursprünglichen Volumens einzuziehen. Die dabei erhaltene eingeengte Flüssigkeit wurde in ein Cellophan-Dialysierrohr eingefüllt und 6 Stunden lang gegen 3 l 0,1 n Ameisensäure dialysiert. Diese Dialyse wurde 3mal wiederholt.

Die eingeengte Flüssigkeit, die der Dialyse unterworfen worden war, wurde in einen 500 ml-Becher eingeführt und es wurde eine Lösung von 20 g Pepsin, gelöst in 2 ml 0,1 n Essigsäure, zugegeben. Die Hydrolyse wurde 3 Stunden lang unter Rühren bei 37°C durchgeführt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde dann unter vermindertem Druck eingeengt unter Verwendung eines Rotationsverdampfers auf einem heißen Wasserbad vom 45°C bis fast zur Trockne. Das dabei erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit 50 ml destilliertem Wasser versetzt und gelöst. Die Lösung wurde unter vermindertem Druck filtriert und das Filtrat wurde mit einer wäßrigen Natriumhydroxidlösung auf pH 5 eingestellt, um das Pepsin zu inaktivieren. Dann wurde zu dem Filtrat destilliertes Wasser zugegeben unter Bildung einer 20%igen wäßrigen Keratinhydrolysatlösung.

Das durchschnittliche Molekulargewicht des Keratinhydrolysats betrug etwa 4000, was durch Durchführung einer Gelfiltration auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise ermittelt wurde. Als Ergebnis der Bestimmung der Cysteinrestkonzentration nach dem Ellman-Verfahren, das auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt wurde, wurde ermittelt, daß das Peptid mit einem Molekulargewicht von etwa 4000 Mercaptogruppen enthielt, die 10,8 g Cystein pro 100 g Peptid entsprachen. Aus diesem Ergebnis ergibt sich, daß das Peptid mit einem Molekulargewicht von etwa 4000 im Durchschnitt 3,6 Mercaptogruppen pro Molekül Peptid enthielt.

Eine 2%ige wäßrige Lösung des Keratinhydrolysats wurde auf Haar aufgebracht und das Haar wurde um Stäbe herumgewickelt und mittels eines Trockners getrocknet, um die Feuchtigkeit zu verdampfen. Danach wurden die Stäbe aus dem Haar herausgenommen. Das Haar war mit einer härteren Wellung als in Beispiel 1 versehen. Nach einer Woche wurde das Haar mit Wasser gewaschen, die Wellung blieb jedoch ohne Änderung bestehen.

Unter Verwendung einer 20%igen wäßrigen Lösung des Keratinhydrolysats wurde eine Festigerlotion mit der nachfolgend angegebenen Zusammensetzung hergestellt:

Komponenten	Menge(%)
Keratinhydrolysat (fest)	2
von Collagen abgeleitetes Polypeptid (durchschnittliches Molekulargewicht etwa 2000)	1,5
5 Athylalkohol	10
EDTA (Chelatbildner)	0,1
antiseptisches Mittel	geeignete Menge
Parfüm	geeignete Menge
10 gereinigtes Wasser	Rest (insgesamt 100%)

Die Festigerlotion wurde auf das auf Lockenwickler aufgewickelte Haar aufgebracht und 5 Minuten lang mit einem Trockner getrocknet. Das auf diese Weise gefestigte Haar fühlte sich nicht klebrig an und wurde durch Staub nicht schmutzig und auch nach 3maligen wiederholtem Waschen und Trocknen behielt das Haar im wesentlichen seinen ursprünglichen Zustand bei.

Unter Verwendung einer 20%igen wäßrigen Lösung des Keratinhydrolysats wurde eine Wellungslotion für die Verwendung in der ersten Stufe der Kaltwellung hergestellt durch Mischen der nachfolgend angegebenen 20 Komponenten miteinander und Einstellung mit Ammoniakwasser auf pH 7,8:

Komponenten	Menge(%)
Keratinhydrolysat (fest)	2
25 Ammoniumthioglykolat	5
von Collagen abgeleitetes Polypeptid	3
Polyoxyäthylensorbitanmonookolat	1
EDTA	0,2
gereinigtes Wasser	83,8 (insgesamt 100%)
30	

Die Wellungslotion wurde auf das Haar aufgebracht und gründlich in das Haar eindringen gelassen. Nach dem Aufwickeln des Haars auf Stäbe wurde das Haar mit einer Kappe bedeckt und etwa 20 Minuten lang ruhen gelassen. Die Kappe wurde entfernt und das auf die Stäbe aufgewickelte Haar wurde mit Wasser gut gewaschen. Dann wurde eine 6%ige wäßrige Natriumbromatlösung auf das Haar als Neutralisationslösung aufgebracht und gründlich in das Haar eindringen gelassen und das Haar wurde 15 Minuten lang ruhen gelassen, um das Natriumbromat auf das Haar einwirken zu lassen.

Das auf diese Weise kaltgewellte Haar behielt unter üblichen Bedingungen seinen Zustand etwa 2 Monate lang bei und die erfindungsgemäß hergestellte Wellungslotion war ebenso wirksam wie eine konventionelle Wellungslotion, die auf pH 9,6 eingestellt war, trotz der Tatsache, daß die erfindungsgemäße Wellungslotion auf pH 7,8 eingestellt war.

### Beispiel 3

Zu 1 l 0,5 M Natriumsulfid, enthaltend 0,1% EDTA, wurden 35 g Wolle zugegeben und nach der Beseitigung des gebildeten Schaums wurde die Mischung 24 Stunden lang unter gelegentlichem Rühren stehen gelassen.

Die erhaltene Reaktionsmischung wurde dann unter vermindertem Druck filtriert zur Entfernung des nicht-umgesetzten Materials und das Filtrat wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 einer Ultrafiltration unterworfen, um es auf 1/3 seines ursprünglichen Volumens einzuengen. Die erhaltene eingeengte Flüssigkeit wurde in ein Cellophan-Dialyserohr eingefüllt und 6 Stunden lang gegen 3 l destilliertes Wasser dialysiert. Diese Dialyse wurde 3mal wiederholt.

Die der Dialyse unterworfenen eingeengte Flüssigkeit wurde in einen Becher eingeführt und nach der Einstellung mit Essigsäure auf pH 5 unter Verwendung eines pH-Meßgerätes wurden 200 mg Bromelin (500 000 Einheiten/g) und 20 mg Cysteinhydrochlorid der Flüssigkeit zugesetzt. Die Hydrolyse wurde 10 Stunden lang unter Rühren bei 40°C durchgeführt. Nach Beendigung der Hydrolyse wurde die Reaktionsmischung auf 70°C erhitzt, um das Bromelin zu inaktivieren. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde dann unter vermindertem Druck filtriert und nach der Zugabe von 2 ml Essigsäure zu dem erhaltenen Filtrat, um es anzusetzen, wurde das Filtrat auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 einer Ultrafiltration unterworfen, um es zu entsäuen und auf 150 ml einzuengen. Die erhaltene eingeengte Flüssigkeit wurde unter vermindertem Druck unter Verwendung eines Rotationsverdampfers weiter eingeengt, wobei man eine 20%ige wäßrige Keratinhydrolysatlösung erhielt.

Das durchschnittliche Molekulargewicht des erhaltenen Keratinhydrolysats betrug etwa 3300, was durch Durchführung einer Gelfiltration auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 ermittelt wurde. Als Folge der Bestimmung der Cysteinrestkonzentration nach dem Eilman-Verfahren, das auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt wurde, ergab sich, daß das Peptid mit dem Molekulargewicht von etwa 3300 Mercaptogruppen enthielt, die 10,8 g Cystein pro 100 g des Peptids entsprachen. Dieses Ergebnis zeigt, daß das Peptid mit dem Molekulargewicht von etwa 3300 im Durchschnitt 2,9 Mercaptogruppen pro Peptidmolekül enthielt.

Eine 2%ige wäßrige Lösung des Keratinhydrolysats wurde mit einer 0,1%igen wäßrigen Eisenglukonatlösung

gemischt und die Mischung wurde sofort auf das Haar aufgebracht. Das Haar wurde auf Stäbe aufgewickelt und mit einem Trockner getrocknet, um die Feuchtigkeit zu verdampfen. Danach wurden die Stäbe aus dem Haar entfernt. Das Haar wurde in geeigneter Weise gewellt. Nach einer Woche wurde das Haar mit Wasser gewaschen, die Wellung blieb jedoch unverändert erhalten.

Patentansprüche

1. Verwendung eines wasserlöslichen Keratinhydrolysats, das mindestens zwei Mercaptogruppen im Molekül und ein durchschnittliches Molekulargewicht von 2000 bis 20 000 aufweist und das hergestellt worden ist durch Reduzieren von Keratin in einer wäßrigen Lösung eines Reduktionsmittels aus der Gruppe der Mercaptane und Sulfide unter alkalischen Bedingungen, Entfernen des Reduktionsmittels aus dem erhaltenen Reaktionsprodukt und Durchführen einer enzymatischen Hydrolyse in einem wäßrigen Medium in Gegenwart eines Enzyms aus der Gruppe Pepsin, Bromelin, Thermolysin, Trypsin und Chymotrypsin als Haarfixiermittel für die Kaltwellung, wobei das Haar gewellt wird, ohne einen Einfluß auf die Disulfidbrückenbindungen des Haares auszuüben und wobei als Wellungslösung eine 0,5 bis 6,0 gew.-%ige wäßrige Lösung des Keratinhydrolysats dient, in die eine wasserlösliche Metallverbindung als Katalysator, ein oberflächenaktives Mittel oder eine flüchtige alkalische Substanz eingearbeitet werden kann, und die Wellung des Haars durchgeführt wird, indem man die so hergestellte Kaltwellungslösung auf das Haar aufbringt, das Haar auf Stäbe aufwickelt und mittels eines Trockners trocknet oder nach gegebenenfalls vorherigem Trocknen des Haars durch das Aufbringen einer Neutralisationlösung, die ein Oxidationsmittel enthält, auf das Haar die Oxidation des Keratinhydrolysats beschleunigt.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Fixierlösung in Form einer 0,5 bis 4 gew.-%igen Lösung des Keratinhydrolysats in einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser und 5 bis 10 Gew.-% Alkohol vorliegt.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

FIG. 3

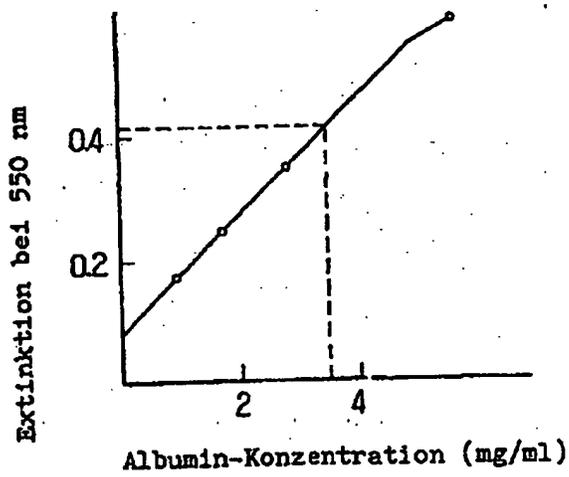
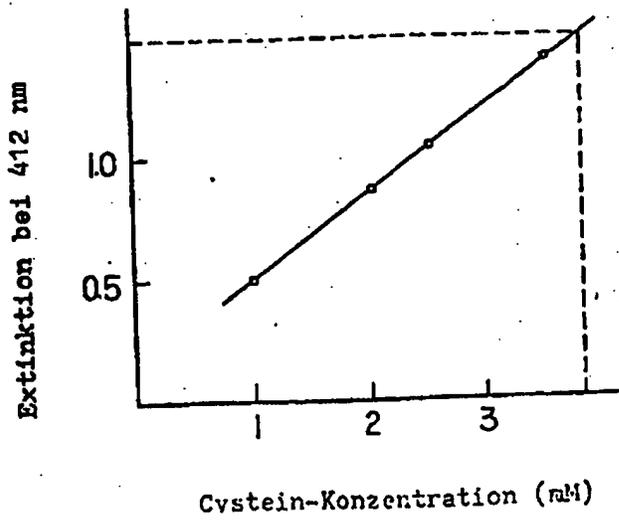


FIG. 4



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**